

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-247774

(43)Date of publication of application : 11.09.2001

(51)Int.Cl.

C08L101/00  
C08J 3/28  
C08L 33/00  
C08L 69/00  
C08L 71/10  
C08L 81/06  
C08L101/04

(21)Application number : 2000-061325

(71)Applicant : KAWAMURA INST OF CHEM RES

(22)Date of filing : 07.03.2000

(72)Inventor : MURATA KAZUTAKA  
ANAZAWA TAKANORI

(54) POLYMER ALLOY AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polymer alloy having mechanical properties superior to those of a polymer alloy having one glass transition temperature, and showing mechanical properties equal to or higher than even those of a polymer alloy having two glass transition temperatures.

SOLUTION: In a polymer alloy consisting of a crosslinking polymer and a thermoplastic resin, and having the following feature, that is, when the glass transition temperature appearing on the lower side out of the glass transition temperature T<sub>gc</sub> of the crosslinking polymer and the glass transition temperature T<sub>gs</sub> of the thermoplastic resin is let to be T<sub>gL</sub>, and that appearing on the higher side is let to be T<sub>gH</sub>, the polymer alloy has three glass transition temperatures T<sub>g1</sub>, T<sub>g2</sub> and T<sub>g3</sub>, and the three glass transition temperatures T<sub>g1</sub>, T<sub>g2</sub> and T<sub>g3</sub> of the polymer alloy exist between a temperature lower than T<sub>gL</sub> by 60° C and T<sub>gH</sub>.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-247774

(P2001-247774A)

(43) 公開日 平成13年9月11日 (2001.9.11)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	4 F 0 7 0
C 0 8 J 3/28	C E Y	C 0 8 J 3/28	C E Y 4 J 0 0 2
C 0 8 L 33/00		C 0 8 L 33/00	
69/00		69/00	
71/10		71/10	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-61325(P2000-61325)

(22) 出願日 平成12年3月7日 (2000.3.7)

(71) 出願人 000173751

財団法人川村理化学研究所

千葉県佐倉市坂戸631番地

(72) 発明者 村田 一高

千葉県千葉市若松町975-10-4-101

(72) 発明者 穴澤 孝典

千葉県佐倉市大崎台4-35-4

(74) 代理人 100088764

弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマーアロイ及びその製造方法

(57) 【要約】

【解決手段】 架橋重合体と熱可塑性樹脂からなるポリマーアロイにおいて、架橋重合体のガラス転移温度 $T_g c$ と熱可塑性樹脂のガラス転移温度 $T_g s$ のうち、低温側に現れるガラス転移温度を $T_g L$ とし、高温側に現れるガラス転移温度を $T_g H$ とする場合、当該ポリマーアロイが3つのガラス転移温度 $T_g 1$ 、 $T_g 2$ 及び $T_g 3$ を有し、ポリマーアロイの3つのガラス転移温度 $T_g 1$ 、 $T_g 2$ 及び $T_g 3$ が、 $T_g L$ よりも60℃低い温度と $T_g H$ との間に存在するポリマーアロイ。

【効果】 1つのガラス転移温度を示すポリマーアロイと比較して、力学的特性に優れており、また、2つのガラス転移温度を示すポリマーアロイと比較しても同等以上の力学物性を示し、かつ透明性に優れたものである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 架橋重合体と熱可塑性樹脂からなるポリマーアロイにおいて、架橋重合体のガラス転移温度 $T_g$ と熱可塑性樹脂のガラス転移温度 $T_g$ のうち、低温側に現れるガラス転移温度を $T_{gL}$ とし、高温側に現れるガラス転移温度を $T_{gH}$ とする場合、当該ポリマーアロイが3つのガラス転移温度 $T_{g1}$ 、 $T_{g2}$ 及び $T_{g3}$ を有し、ポリマーアロイの3つのガラス転移温度 $T_{g1}$ 、 $T_{g2}$ 及び $T_{g3}$ が、 $T_{gL}$ よりも60℃低い温度と $T_{gH}$ との間に存在することを特徴とするポリマーアロイ。

【請求項2】 ポリマーアロイが、光透過率が70%以上の塗膜状又はフィルム状成形物である請求項1記載のポリマーアロイ。

【請求項3】 架橋重合体が、活性エネルギー線により架橋重合可能な化合物の架橋重合体である請求項1又は2記載のポリマーアロイ。

【請求項4】 熱可塑性樹脂が、ポリサルホン系重合体、ポリカーボネート系重合体、フェノキシ樹脂、塩素含有重合体なる群から選ばれる1以上の線状重合体である請求項1、2又は3記載のポリマーアロイ。

【請求項5】 活性エネルギー線により硬化し架橋重合体を与える化合物と熱可塑性樹脂との均一混合液の賦形物に活性エネルギー線を照射することを特徴とする架橋重合体と熱可塑性樹脂からなる請求項1記載のポリマーアロイの製造方法。

【請求項6】 活性エネルギー線により硬化し架橋重合体を与える化合物が、1分子中に2～6個の(メタ)アクリロイル基を有し、かつ、分子量が100～1000の範囲にある化合物である請求項5記載のポリマーアロイの製造方法。

【請求項7】 活性エネルギー線により硬化し架橋重合体を与える化合物と熱可塑性樹脂とを、この両者を溶解する溶剤に溶解して均質混合溶液を調製し、当該均質溶液を任意の形状に賦形し、該賦形物から溶剤を揮発除去して、該化合物と熱可塑性樹脂の均一混合液とした後、活性エネルギー線を照射する請求項5又は6記載のポリマーアロイの製造方法。

【請求項8】 活性エネルギー線が紫外線である請求項5、6又は7記載のポリマーアロイの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、透明性を有し、破断強度、破断伸度、弾性率、耐衝撃性、耐摩耗性などの力学特性に優れたポリマーアロイ及びその製造方法に関し、更に詳しくは、熱可塑性樹脂と架橋重合体から成るポリマーアロイ及びその製造方法に関する。本発明のポリマーアロイは、保護フィルム、保護膜、各種コーティング材などとして各種分野で使用される。

## 【0002】

【従来の技術】活性エネルギー線硬化型の組成物は、硬化時間が極めて短く、作業効率が良い上、溶剤の揮発による環境汚染がないことから、塗料、封止剤などに広く利用されている。しかしながら、該組成物からなる硬化樹脂は、軟質系で表面硬度、耐熱性、強度が不十分なものであるか、或いは、硬質系で堅くて脆いためにクラックが発生し易いものであるか、のどちらかの範疇に属し、同程度の剛性を有する熱可塑性樹脂と比較して、強靱性に劣っていた。このような欠点を改良するために、活性エネルギー線硬化型樹脂を熱可塑性樹脂と樹脂複合体化することにより、活性エネルギー線硬化型樹脂を改良する試みがなされている。

【0003】特開平11-80556号公報には、ビスフェノール型(メタ)アクリレートをアクリル樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリイミド樹脂によって改良する方法が開示されている。また、1998年度財団法人川村理化学研究所報告には、エチレンオキサイド変性ビスフェノール型アクリレートをポリカーボネートによって改良する方法が開示されている。また、特開平7-33991号公報には、感光性樹脂と熱可塑性樹脂とからなり、この両者が擬似的均一相溶構造を形成して成る、ガラス転移点( $T_g$ )が1つの樹脂複合体、及びその製造方法が開示されている。さらに、特開平7-102175号公報には、感光性樹脂と熱可塑性樹脂とを溶剤に溶解し、冷却・相分離させた後に光照射して感光性樹脂を硬化させる樹脂複合体の製造方法、及び、該製造方法により得られる共連続又は球状ドメイン構造を有し、2つの $T_g$ を示す樹脂複合体が開示されている。さらにまた、1998年度財団法人川村理化学研究所報告には、エチレンオキサイド変性ビスフェノール型アクリレートとポリサルホンとからなり、この両者が共連続構造を形成して成る樹脂複合体及びその製造方法が開示されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記した特開平11-80556号公報に記載の方法では、樹脂の親和性を向上させるために、N、N-ジメチルアクリルアミドなどのアミド系の重合性化合物の併用が必須であるため、雰囲気湿度により樹脂の水分吸収度が変化し、特性が大きく変化するという問題があった。

【0005】また、1998年度財団法人川村理化学研究所報告に記載の方法では、エチレンオキサイド変性ビスフェノール型アクリレートとポリカーボネートとから成る樹脂組成物の場合、明確な相分離構造を持たない疑似相溶系に近いものであって、力学的特性の向上の程度は、せいぜい紫外線硬化樹脂の硬化物とポリカーボネートとの両者の特性の、組成の重み付き相加平均の程度であり、構成素材の特性が十分に生かされたものとは言えなかった。

【0006】また、特開平7-33991号公報に記載の樹脂複合体は、疑似相溶系であるため、力学的特性の

向上の程度は、せいぜい感光性樹脂と熱可塑性樹脂の両者の特性の相加平均の程度であり、構成素材の特性を十分発揮させたものとはいえなかった。

【0007】さらに、特開平7-102175号公報に記載の方法は、樹脂との親和性に乏しいポリスルホン系樹脂を使用し、有機溶媒を添加して均一混合状態とし、該均一混合溶液を急速に冷却してミクロ相分離を発生させ、その状態で急速に樹脂を硬化させて該相分離構造を固定する方法であるため、僅かな製造条件の違いによって特性が大きく低下しがちであり、製造安定性や製品の均一性に欠ける上、得られる樹脂複合体もボイドが発生するなどの原因で特性向上の程度も十分なものではなかった。

【0008】さらにまた、1998年度財団法人川村理化学研究所報告に記載の方法は、エチレンオキサイド変性ビスフェノール型アクリレートとポリスルホンから成る網目状の共連続構造を有する完全に相分離を進行させたものであり、構成素材の特性を十分発揮させたものとはいえなかった。

【0009】本発明が解決しようとする課題は、一般に脆く力学的特性が不足している活性エネルギー線架橋重合体の力学特性が改良され、しかも、光学的に透明なポリマーアロイを提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記問題を解決するため鋭意検討した結果、ガラス転移温度（以下、 $T_g$ と略称する。）を3つ有する構造を形成すると、光学的透明性を保持しながら力学的特性を最も向上させ得ること、及び製造安定性も高いことを見出し本発明を完成するに至った。

【0011】即ち、本発明は上記課題を解決するために、(I) 架橋重合体と熱可塑性樹脂からなるポリマーアロイにおいて、架橋重合体のガラス転移温度 $T_{gc}$ と熱可塑性樹脂のガラス転移温度 $T_{gs}$ のうち、低温側に現れるガラス転移温度を $T_{gL}$ とし、高温側に現れるガラス転移温度を $T_{gH}$ とする場合、当該ポリマーアロイが3つのガラス転移温度 $T_{g1}$ 、 $T_{g2}$ 及び $T_{g3}$ を有し、ポリマーアロイの3つのガラス転移温度 $T_{g1}$ 、 $T_{g2}$ 及び $T_{g3}$ が、 $T_{gL}$ よりも60℃低い温度と $T_{gH}$ との間に存在することを特徴とするポリマーアロイを提供する。

【0012】また、本発明は上記課題を解決するために、(II) ポリマーアロイが、光透過率が70%以上の塗膜状又はフィルム状成形物である上記(I)項に記載のポリマーアロイを提供する。

【0013】また、本発明は上記課題を解決するために、(III) 架橋重合体が、活性エネルギー線により架橋重合可能な化合物の架橋重合体である上記(I)又は(II)項に記載のポリマーアロイを提供する。

【0014】また、本発明は上記課題を解決するため

に、(IV) 熱可塑性樹脂が、ポリスルホン系重合体、ポリカーボネート系重合体、フェノキシ樹脂、塩素含有重合体なる群から選ばれる1以上の線状重合体である上記(I)、(II)又は(III)項に記載のポリマーアロイを提供する。

【0015】さらに、本発明は上記課題を解決するために、(V) 活性エネルギー線により硬化し架橋重合体を与える化合物と熱可塑性樹脂との均一混合液の賦形物に活性エネルギー線を照射することの特徴とする架橋重合体と熱可塑性樹脂からなる上記(I)項に記載のポリマーアロイの製造方法を提供する。

【0016】また、本発明は上記課題を解決するために、(VI) 活性エネルギー線により硬化し架橋重合体を与える化合物が、1分子中に2～6個の(メタ)アクリロイル基を有し、かつ、分子量が100～1000の範囲にある化合物である上記(V)項に記載のポリマーアロイの製造方法を提供する。

【0017】また、本発明は上記課題を解決するために、(VII) 活性エネルギー線により硬化し架橋重合体を与える化合物と熱可塑性樹脂とを、この両者を溶解する溶剤に溶解して均質混合溶液を調製し、当該均質溶液を任意の形状に賦形し、該賦形物から溶剤を揮発除去して、該化合物と熱可塑性樹脂の均一混合液とした後、活性エネルギー線を照射する上記(V)又は(VI)項に記載のポリマーアロイの製造方法を提供する。

【0018】また、本発明は上記課題を解決するために、(VIII) 活性エネルギー線が紫外線である上記(V)、(VI)又は(VII)項に記載のポリマーアロイの製造方法を提供する。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明のポリマーアロイは、ポリマーアロイを構成する架橋重合体のガラス転移温度 $T_{gc}$ と本ポリマーアロイを構成する熱可塑性樹脂のガラス転移温度 $T_{gs}$ のうち低温側に現れるガラス転移温度を $T_{gL}$ として、高温側を $T_{gH}$ とする場合、 $T_{gL}$ よりも60℃低い温度( $T_{gL}-60^{\circ}\text{C}$ )と $T_{gH}$ との間に、3つのガラス転移温度 $T_{g1}$ 、 $T_{g2}$ 及び $T_{g3}$ （但し、 $T_{g1}<T_{g2}<T_{g3}$ とする）を有することを特徴とする。但し、 $T_{gc}<T_{gs}$ （即ち、 $T_{gL}=T_{gc}$ 、 $T_{gH}=T_{gs}$ ）であっても良いし、 $T_{gs}<T_{gc}$ （即ち、 $T_{gL}=T_{gs}$ 、 $T_{gH}=T_{gc}$ ）であってもよい。 $T_{gc}=T_{gs}$ の場合や $T_{gc}\approx T_{gs}$ の場合には、本発明は判別できなくなる場合もある。

【0020】本発明のポリマーアロイの $T_g$ は、通常、架橋重合体のガラス転移温度 $T_{gc}$ と熱可塑性樹脂のガラス転移温度 $T_{gs}$ との間に現れるが、 $T_{gc}$ と $T_{gs}$ のうち、低温側に現れる $T_g$ （ $T_{gL}$ ）より60℃以内の範囲で低温側に現れる場合も見られる。これは、一方の樹脂成分が架橋性重合体であるために、ポリマーアロイとすることにより、架橋性重合物の架橋密度が低下し

たり、或いは、熱可塑性樹脂が主成分である相に架橋性重合物のモノマーやオリゴマーが取り込まれるなどの理由によると推測される。また、そのため、 $T_g c = T_g s$ の場合や $T_g c \neq T_g s$ の場合においても、 $T_g 1$ 、 $T_g 2$ 、 $T_g 3$ の3つの $T_g$ が観察される場合があり、これらも本発明に含まれる。 $(T_g L - 60^\circ C)$ より低い温度域に $T_g 1$ が発現する場合には、通常、可塑化効果が大きくなって、強度などの力学物性が著しく低下する。

【0021】ガラス転移温度( $T_g$ )は任意の測定方法、例えば、動的粘弾性、示差熱量分析(DSC)などで測定することができるが、高感度であることから動的粘弾性測定によるのが好ましい。動的粘弾性の測定周波数や昇温速度は、試料の特性に合わせて任意に設定することができる。動的粘弾性測定による $T_g$ は、 $\tan \delta$ (=損失弾性率/貯蔵弾性率)の温度依存性のグラフにおけるピークとして与えられる。 $T_g 1$ 、 $T_g 2$ 及び $T_g 3$ のいずれかのピークが小さく、かつ、隣のピークと近接している場合には、隣のピークの肩として測定される場合もあるが、この場合には、肩の位置に $T_g$ が存在するものと見なす。

【0022】一般に、架橋重合体のガラス転移温度 $T_g c$ と熱可塑性樹脂のガラス転移温度 $T_g s$ との間に $T_g$ が1つ存在する場合には、このポリマーアロイは完全に(もしくは疑似的に)相溶状態であることを示しており、力学特性は、一般的にそれを構成する重合体の特性の、組成の重み付き相加平均となる。また、構成する重合体が光学的に透明である場合には、ポリマーアロイも通常透明となる。

【0023】一般に、 $T_g c$ と $T_g s$ との間に、もしくはこれらの $T_g$ とそれぞれ一致して、2つの $T_g$ を有する場合には、ポリマーアロイを構成する重合体が相分離していることを示しており、このポリマーアロイの力学特性は、相溶系に比べてより高くなる場合もあり、より低くなる場合もあり、相分離の形状によって大きく変わることが知られている。また、光学的には通常不透明である。

【0024】本発明のポリマーアロイは、その力学特性を、該ポリマーアロイを構成する重合体の特性の、組成の重み付き相加平均以上にすることができる。また、透明性についても、本発明のポリマーアロイは相分離していながら、光学的に透明な成形物とすることができる。本発明の3つの $T_g$ を示すポリマーアロイの微細構造については現在のところ定かではないが、ポリマーアロイが相溶した状態( $T_g$ が1つ)と、相分離した構造( $T_g$ が2つ)が混在する状態、又はこれら二者の中間の相分離状態と考えられる。

【0025】本発明において、製造条件を変化させた場合の、 $\tan \delta$ の3つのピークの相対的な大きさは、通常、 $T_g 1$ と $T_g 3$ のピークは同調して増減し、 $T_g 2$

のピークはこれらとは相補的に変化する。一般的に言って、 $T_g 1$ と $T_g 3$ のピークが小さい場合には、ポリマーアロイの特性は1つのピークを示す相溶系に近づき、 $T_g 2$ のピークが小さい場合には、2つのピークを示す相分離系に近づく。本発明において、 $T_g 1$ 、 $T_g 2$ 、 $T_g 3$ のピークの大きさの相対的な関係は、系や用途・目的によって、好ましい値に制御することができる。これによって、本発明のポリマーアロイは、光学的透明性を保持しながら(擬似的)相溶系と同等以上の力学物性を発揮させることができる。

【0026】本発明のポリマーアロイにおいては、 $T_g 1$ 、 $T_g 2$ 、 $T_g 3$ は、全て $(T_g L - 60^\circ C)$ と $T_g H$ との間(一致しても良い)にあるが、 $(T_g L - 60^\circ C)$ と $T_g 1$ の乖離の程度や、 $T_g 3$ と $T_g H$ の乖離の程度は製造条件や系によって変わらう。一般的にはこれらの乖離が大きいほど(即ち、 $T_g 1$ 、 $T_g 2$ 、 $T_g 3$ がお互いに近いほど)相溶系の特性に近づき、これらの乖離が小さいほど(即ち、 $T_g 1$ 、 $T_g 2$ 、 $T_g 3$ が互いに離れているほど)相分離系のそれに近づく。本発明のポリマーアロイは、製造条件の他、製造後の熱処理によっても、これらの関係を多少変化させうる。先に述べた $\tan \delta$ の3つのピークの相対的な大きさの関係と、 $T_g 1$ 、 $T_g 2$ 、 $T_g 3$ 間の距離の関係は、通常同時に変化する。

【0027】本発明のポリマーアロイは、任意の形状の成形物に成形できる。例えば、塗膜、フィルム(シート、リボンなどを含む)、繊維、注型物、含浸物、その他複雑な形状でありうる。しかし、架橋重合体として活性エネルギー線架橋重合体を使用する場合には、製造の都合上、活性エネルギー線が到達しうる厚みである必要があり、厚みは5mm未満であることが好ましく、厚みは薄く、一定であることが好ましい。従って、用途にもよるが、厚みが好ましくは500 $\mu m$ 以下、さらに好ましくは200 $\mu m$ 以下のフィルム状又は塗膜状であることが好ましい。また、特に高い透明度を必要とする場合には、膜厚10 $\mu m$ 以下のフィルム状又は塗膜状が好ましい。

【0028】本発明のポリマーアロイは相分離構造が不明瞭であり、光学顕微鏡、或いは電子顕微鏡では相分離構造を明確に確認できない場合がある。この場合、成形物がフィルム状又は塗膜状である場合には、光学的には透明体となる。光透過率は、200 $\mu m$ 程度の厚みのフィルムや塗膜の場合、通常70%以上、より良好な場合には80%以上である。

【0029】本発明の、架橋重合体と熱可塑性樹脂からなるポリマーアロイは、架橋重合性化合物、即ち架橋重合して架橋重合体となる化合物、と熱可塑性樹脂とを均一に混合した状態で、架橋重合性化合物を架橋重合させる方法で得ることができる。

【0030】本発明の架橋重合体は、活性エネルギー線

架橋重合体、即ち、活性エネルギー線の照射により硬化して架橋重合体となる化合物が硬化した架橋重合体；熱硬化による架橋重合体；熱、活性エネルギー線、水などによる後架橋重合体などであってよいが、活性エネルギー線架橋重合体であることが、目的とする構造が形成される条件範囲の広さ、高い生産性等から好ましい。

【0031】熱硬化による架橋重合体は任意であり、例えば、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ウレア樹脂などが挙げられる。活性エネルギー線架橋重合体を与える化合物としては、例えば、本発明の製造方法で使用する活

性エネルギー線硬化性化合物が挙げられる。

【0032】本発明に使用する熱可塑性樹脂は、架橋重合性化合物と均一に混合するものであり、好ましくは200℃以下の温度で均一に混合するものであり、さらに好ましくは100℃以下の温度で均一に混合するものである。本発明において、熱可塑性樹脂とは、架橋重合体でない重合体をいい、直鎖状重合体と枝分かれ重合体を含む。従って、軟化点が分解温度より高く、熱可塑性を示さない重合体も含む。本発明で使用する熱可塑性樹脂は、非晶性であっても結晶性であってもよい。結晶性重合体の場合には、その融点が200℃以下のものが好ましく、融点が150℃以下のものが特に好ましい。熱可塑性樹脂として用いる結晶性重合体の融点が高いものは、200℃以下の温度では架橋重合体を与える化合物との相溶性に劣り傾向にあるので、好ましくない。

【0033】本発明のポリマーアロイで使用する熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリスチレン、ポリ- $\alpha$ -メチルスチレン、スチレン/マレイン酸共重合体、スチレン/アクリロニトリル共重合体、スチレン/メチルメタクリレート共重合体の如きスチレン系重合体；ポリスルホンやポリエーテルスルホンの如きポリスルホン系重合体；ポリブチルメタクリレートの如きポリ（メタ）アクリレート系重合体；ポリアクリロニトリル系重合体；ポリマレイミド系重合体；ビスフェノールAタイプポリカーボネート、ビスフェノールZタイプポリカーボネート等のポリカーボネート系重合体；ニトロセルロース、酢酸セルロース、エチルセルロースの如きセルロース誘導体；ポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体の如き酢酸ビニル系重合体；熱可塑性ポリウレタン系重合体；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩素化ポリエチレンや塩素化ポリプロピレンの如き塩素含有重合体；ポリアミド系重合体；ポリ乳酸系重合体；ポリイミド系重合体；ポリフェニレンオキサイド；ポリフェニレンサルファイド/ポリスルホン共重合体の如きポリエーテル系やポリチオエーテル系重合体；テレフタル酸やイソフタル酸などより得られる芳香族ポリエステル系重合体；ポリカプロラク톤の如きポリエステル系重合体；フェノキシ樹脂；ポリエチレングリコール系重合体、ポリビニルピロリドン系重合体；ポリビニルホルマールやポリビニルブチラールの如きビニルアセタール系重合

体；ブタジエンゴム、アクリロニトリロ-ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴムの如きジエン系ゴム；クロロプレンゴム、イソプレンゴムの如きブレン系ゴム；アクリルゴムの如き未架橋ゴム、などが挙げられる。

【0034】熱可塑性樹脂は、向上させるべき特性、例えば、破断強度、破断伸度、弾性率、耐衝撃性、耐摩擦性、屈折率、親水性、などにより適当なものを選択することができる。例えば、弾性率を向上させるためには、芳香族ポリエステル系重合体などの高弾性率の熱可塑性樹脂を選択することができるし、破断伸度を向上させるためには、ポリウレタン系重合体などの高破断伸度の熱可塑性樹脂を選択することができる。

【0035】これらの中で、ポリスルホン系重合体、ポリカーボネート系重合体、フェノキシ樹脂、塩素含有重合体が、力学特性改良効果においてバランスが取れている、あるいは、本発明に使用可能な架橋重合体の範囲が広い、などの理由で好ましい。

【0036】なお、ポリメチルメタクリレートや、ポリメチルメタクリレートを主成分とするポリメチルアクリレート等との共重合体は、活性エネルギー線硬化性架橋重合体との相溶性が過度に高く、T<sub>g</sub>が1つであるポリマーアロイとなりがちであり、T<sub>g</sub>が3つのポリマーアロイを得ることがかなり困難であるため好ましいものとはいえない。一方、ポリエーテルスルホンは、架橋重合体として活性エネルギー線硬化性架橋重合体を使用する場合には、一般に相溶性が過度に低く、T<sub>g</sub>が3つのポリマーアロイを得ることがかなり困難であるため、好ましいものとはいえない。

【0037】本発明のポリマーアロイには、その他の成分、例えば、フッ素系化合物、シリコンなどの滑剤；色素、顔料、蛍光色素などの着色剤や紫外線吸収剤；酸化防止剤；エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂；防微剤；抗菌剤；無機や有機の粉末；強化繊維等を混合あるいは共重合の形で含有させることができる。また、繊維強化プラスチック、ラミネートシートなどの複合体とすることも可能である。

【0038】本発明のポリマーアロイは、例えば、下記に示す本発明の製造方法により製造することができる。

【0039】即ち、本発明の製造方法は、活性エネルギー線により硬化し架橋重合体を与える化合物と熱可塑性樹脂との均一混合液の賦形物に活性エネルギー線を照射することを特徴とする架橋重合体と熱可塑性樹脂からなるポリマーアロイであって、架橋重合体のガラス転移温度T<sub>gc</sub>と熱可塑性樹脂のガラス転移温度T<sub>gs</sub>のうち、低温側に現れるガラス転移温度をT<sub>gL</sub>とし、高温側に現れるガラス転移温度をT<sub>gH</sub>とする場合、当該ポリマーアロイが3つのガラス転移温度T<sub>g1</sub>、T<sub>g2</sub>及びT<sub>g3</sub>を有し、ポリマーアロイの3つのガラス転移温度T<sub>g1</sub>、T<sub>g2</sub>及びT<sub>g3</sub>が、T<sub>gL</sub>よりも60℃低い温度とT<sub>gH</sub>との間に存在するポリマーアロイの製

造方法である。

【0040】本発明の製造方法では、まず、活性エネルギー線架橋重合性化合物、即ち活性エネルギー線の照射により硬化して架橋重合体を与える化合物、と熱可塑性樹脂とを混合し、相溶した均一混合液（以下、この均一混合液を単に「均一混合液」と略称する場合がある）を調製する。

【0041】活性エネルギー線架橋重合性化合物については、使用する熱可塑性樹脂と均一混合液を形成することが可能なものであれば任意である。活性エネルギー線架橋重合性化合物は、好ましくは200℃以下の温度、さらに好ましくは100℃以下の温度で均一混合液を形成可能なものである。活性エネルギー線架橋重合性化合物は、ラジカル重合性、アニオン重合性、カチオン重合性等任意のものであってよい。活性エネルギー線架橋重合性化合物は、重合開始剤の非存在下で架橋重合するものに限らず、重合開始剤の存在下でのみ活性エネルギー線により架橋重合するものも使用することができる。活性エネルギー線架橋重合性化合物としては、重合性の炭素-炭素二重結合を分子内に2つ以上有するものが好ましく、中でも、反応性の高い（メタ）アクリル系化合物やビニルエーテル類、また光重合開始剤の不存在下でも硬化するマレイミド系化合物が好ましい。

【0042】活性エネルギー線架橋重合性化合物は、単独で用いることもでき、2種類以上を混合して用いることもできる。活性エネルギー線架橋重合性化合物は、単独では本発明のポリマーアロイを形成し得ず、他の成分と混合使用した場合にのみ可能なもの、例えば、固体状の化合物であっても良い。また、硬度、反応性などを制御するために、単独では架橋重合体を与えない単官能の活性エネルギー線重合性化合物を混合使用することもできる。

【0043】活性エネルギー線架橋重合性化合物として好ましく使用することができる（メタ）アクリル系単量体としては、例えば、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、1,8-オクタンジオールジ（メタ）アクリレート、2,2'-ビス（4-（メタ）アクリロイルオキシポリエチレンオキシフェニル）プロパン、2,2'-ビス（4-（メタ）アクリロイルオキシポリプロピレンオキシフェニル）プロパン、ヒドロキシジビバリン酸ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニルジアクリレート、ビス（アクロキシエチル）ヒドロキシエチルイソシアヌレート、N-メチレンビスアクリルアミドの如き2官能単量体；トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、トリス（アクロキシエチル）イソシアヌレート、カプロラクトン変性トリス（アクロキシエチル）イソシアヌレートの如き3官能単

量体；ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレートの如き4官能単量体；ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートの如き6官能単量体、などが挙げられる。

【0044】また、活性エネルギー線架橋重合性化合物として、架橋重合性の重合性オリゴマー（プレポリマーとも呼ばれる）を用いることもでき、例えば、重量平均分子量が500～50000のものが挙げられる。そのような架橋重合性の重合性オリゴマーとしては、例えば、エポキシ樹脂の（メタ）アクリル酸エステル、ポリエーテル樹脂の（メタ）アクリル酸エステル、ポリブタジエン樹脂の（メタ）アクリル酸エステル、分子末端に（メタ）アクリロイル基を有するポリウレタン樹脂、などが挙げられる。

【0045】マレイミド系の架橋重合性の活性エネルギー線架橋重合性化合物としては、例えば、4,4'-メチレンビス（N-フェニルマレイミド）、2,3-ビス（2,4,5-トリメチル-3-チエニル）マレイミド、1,2-ビスマレイミドエタン、1,6-ビスマレイミドヘキサン、トリエチレングリコールビスマレイミド、N,N'-m-フェニレンジマレイミド、m-トリレンジマレイミド、N,N'-1,4-フェニレンジマレイミド、N,N'-ジフェニルメタンジマレイミド、N,N'-ジフェニルエーテルジマレイミド、N,N'-ジフェニルスルホンジマレイミド、1,4-ビス（マレイミドエチル）-1,4-ジアゾニアビシクロ

[2,2,2]オクタジクロリド、4,4'-イソプロピリデンジフェニル=ジシアナート・N,N'-(メチレンジ-p-フェニレン)ジマレイミドの如き2官能マレイミド；N-(9-アクリジニル)マレイミドの如きマレイミド基とマレイミド基以外の重合性官能基とを有するマレイミド、などが挙げられる。

【0046】マレイミド系の架橋重合性オリゴマーとしては、例えば、ポリテトラメチレングリコールマレイミドカプリエート、ポリテトラメチレングリコールマレイミドアセテートの如きポリテトラメチレングリコールマレイミドアルキレート、などが挙げられる。

【0047】活性エネルギー線架橋重合性化合物は、分子内に2～6個の（メタ）アクリロイル基又はマレイミド基を有するものが好ましく、分子量（分子量分布を有する場合には平均分子量）が100～1000の化合物であるものが好ましい。分子量がこの範囲を越えると、熱可塑性樹脂との相溶性に劣る傾向にある。しかしながら、これを越える分子量の化合物であっても、後述の単官能の活性エネルギー線重合性化合物を添加混合することで使用可能となることもある。（平均）分子量がこの範囲未満であると、揮発性が強まり、作業環境の悪化をもたらす傾向にある。

【0048】単官能の活性エネルギー線重合性化合物として使用することができる単官能（メタ）アクリル系単

量体としては、例えば、メチルメタクリレート、アルキル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、アルコキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシジアルキル(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、アルキルフェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、グリセロールアクリレートメタクリレート、ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、エチレンオキサイド変性フタル酸アクリレート、 $\omega$ -アルコキシカプロラクトンモノアクリレート、2-アクリロイルオキシプロピルヒドロジェンフタレート、2-アクリロイルオキシエチルコハク酸、アクリル酸ダイマー、2-アクリロイスオキシプロピルヘキサヒドロヒドロジェンフタレート、フッ素置換アルキル(メタ)アクリレート、塩素置換アルキル(メタ)アクリレート、シラノ基を有する(メタ)アクリレート、などが挙げられる。

【0049】単官能の活性エネルギー線重合性化合物として使用できる単官能マレイミド系単量体としては、例えば、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-ドデシルマレイミド、の如きN-アルキルマレイミド；N-シクロヘキシルマレイミドの如きN-脂環族マレイミド；N-ベンジルマレイミド；N-フェニルマレイミド、N-(アルキルフェニル)マレイミド、N-(2-クロロフェニル)マレイミド、2,3-ジクロロ-N-(2,6-ジエチルフェニル)マレイミド、2,3-ジクロロ-N-(2-エチル-6-メチルフェニル)マレイミドの如きN-(置換又は非置換フェニル)マレイミド；N-ベンジル-2,3-ジクロロマレイミド、N-(4'-フルオロフェニル)-2,3-ジクロロマレイミドの如きハロゲンを有するマレイミド；ヒドロキシフェニルマレイミドの如き水酸基を有するマレイミド；N-(4-カルボキシ-3-ヒドロキシフェニル)マレイミドの如きカルボキシ基を有するマレイミド；N-メトキシフェニルマレイミドの如きアルコキシ基を有するマレイミド；N-[3-(ジエチルアミノ)プロピル]マレイミドの如きアミノ基を有するマレイミド；N-(1-ピレニル)マレイミドの如き多環芳香族マレイミド；N-(ジメチルアミノ-4-メチル-3-ナフチル)マレイミドの如き複素環を有するマレイミド、などが挙げられる。

【0050】本発明における架橋重合性化合物と熱可塑性樹脂との配合の割合は、用いる樹脂の種類により異なるが、架橋重合物と熱可塑性樹脂との混合重量比が9

0:10~10:90の範囲が好ましく、80:20~20:80の範囲の範囲が特に好ましい。

【0051】熱可塑性樹脂は、好ましくは200℃以下の温度で、使用する活性エネルギー線架橋重合性化合物と均一混合液を形成することが可能なものであり、本発明のポリマーアロイに使用可能な熱可塑性樹脂として例示した材料の中から選択使用することができる。勿論、熱可塑性樹脂は、単独で用いることもできるし、二種類以上を混合して使用することもできる。

10 【0052】均一混合液は、架橋重合性化合物と熱可塑性樹脂が均一に混合した混合液である。但し、例えば、鎖状高分子の分子量分布などに起因する極少量の不溶部分が存在することは許容される。本発明の均一混合液の重合温度における粘度は $1 \sim 1000000 \text{ cps}$  ( $10^{-31} \sim 10^2 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ )の範囲が好ましく、 $5 \sim 100000 \text{ cps}$  ( $5 \times 10^{-2} \sim 10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ )の範囲がさらに好ましい。

20 【0053】均一混合液は、活性エネルギー線架橋重合性化合物と熱可塑性樹脂の他に、例えば、紫外線重合開始剤；色素、顔料、蛍光色素などの着色剤や紫外線吸収剤；酸化防止剤；無機や有機の粉末；強化繊維等を含むことができる。

【0054】活性エネルギー線として紫外線、可視光線、赤外線などの光線を用いる場合には、重合速度を速める目的で、均一混合液に光重合開始剤を添加することが好ましい。

30 【0055】均一混合液に、必要に応じて添加することができる光重合開始剤は、本発明で使用する光線に対して活性であり、活性エネルギー線架橋重合性化合物を架橋重合させることが可能なものであれば、特に制限がなく、例えば、ラジカル重合開始剤、アニオン重合開始剤、カチオン重合開始剤であって良い。そのような光重合開始剤としては、例えば、p-tert-ブチルトリクロロアセトフェノン、2,2'-ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンの如きアセトフェノン類；ベンゾフェノン、4,4'-ビスジメチルアミノベンゾフェノン、2-クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントンの如きケトン類；ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテルの如きベンゾインエーテル類；ベンジルジメチルケタール、ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンの如きベンジルケタール類、などが挙げられる。

40 50 【0056】光重合開始剤は、均一混合液に溶解あるいは分散した状態で用いることができるが、均一混合液に溶解するものであることが好ましい。光重合開始剤を用いる場合の均一混合液中の光重合開始剤濃度は、0.01~20重量%の範囲が好ましく、0.5~10重量%



の範囲が特に好ましい。但し、活性エネルギー線架橋重合性化合物が光重合開始剤を兼ねる場合や、活性エネルギー線架橋重合性化合物と共重合する光重合開始剤である場合にはこの限りではない。

【0057】均一混合液は好ましくは0～200℃、さらに好ましくは10～180℃の温度範囲で調製される。この範囲以上の温度では、活性エネルギー線架橋重合性化合物が熱により変性する場合がある。

【0058】均一混合液の調製は、熱可塑性樹脂及び活性エネルギー線架橋重合性化合物を両者が可溶性溶媒に溶解させた後、溶媒を除去し、均一混合液を得ることも好ましい。溶剤を使用することによる効果としては、第1に熱可塑性樹脂と活性エネルギー線架橋重合性化合物の混合に要する時間を大幅に短縮することができ、第2に、粘度の高い均一混合液を得ることができる点が挙げられる。

【0059】溶剤を用いる場合には、使用する溶剤は、揮発、抽出などの何らかの方法で除去可能なものであれば任意であるが、揮発性溶剤であることが好ましい。揮発性溶剤は沸点が150℃以下であることが好ましく、120℃以下であることがさらに好ましい。このような溶剤としては、例えば、塩化メチレン、クロロホルム、トリクロロエタン、テトラクロロエタンの如き塩素系溶剤；アセトン、2-ブタノンの如きケトン系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチルの如きエステル系溶剤；ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフランの如きエーテル系溶剤；トルエン、シクロヘキサンの如き炭化水素系溶剤；蟻酸の如き酸；クロロフェノールの如きフェノール類；液化二酸化炭素、液化アンモニアの如き液化ガス；超臨界二酸化炭素の如き超臨界流体、などが挙げられる。

【0060】溶剤除去方法も任意であるが、揮発による除去であることが好ましい。揮発方法も任意であり、例えば、風乾、熱風乾燥、赤外線乾燥、真空乾燥等であり得る。溶剤は、その後の賦形及び活性エネルギー線照射によって形成される相分離構造に大きな影響を与えない程度ならば残存していても良い。多少の粘度変化や相溶性の変化は、活性エネルギー線照射条件で補正可能である。

【0061】均一混合液は、塗膜状、フィルム状（シート状、リボン状などを含む）、繊維状、注型物、含浸物などの任意の形状に賦形される。但し、活性エネルギー線により硬化可能な形状であることが必要である。例えば、活性エネルギー線が到達可能な厚みである必要がある。賦形物が被服物で被われている場合には、被服物は使用する活性エネルギー線を透過させるものである必要がある。賦形方法も任意であり、例えば、塗布、流延、浸漬、注型、含浸、押し出し、などであり得る。均一混合液の調製が溶媒を使用する方法である場合には、賦形は溶媒除去の前であっても、後であっても、同時であっ

ても、また、一部除去の後であっても良い。均一混合液の粘度が高い場合や、賦形物が塗膜やフィルムのような厚みの小さいものである場合には、賦形後に溶剤除去を行なうことが好ましい。

【0062】次いで、均一混合液の賦形物に、所定の温度にて活性エネルギー線を照射する。活性エネルギー線の照射温度は、均一混合液が相溶状態を保っている温度、即ち照射前に相分離しない温度である必要がある。この時、均一混合液が過冷却状態であっても良い。

【0063】均一混合液に活性エネルギー線を照射すると、架橋重合性化合物の重合の進行に伴ってミクロ相分離が進行するが、架橋重合性化合物体が架橋構造を形成するため、相分離の進行過程のいずれかの段階で構造が固定化される。本発明の3つのT<sub>g</sub>を有するポリマーアロイは、均一混合液成分の相溶性の良否、均一混合液の粘度、重合温度、活性エネルギー線強度を制御することにより得られる。本発明の3つのT<sub>g</sub>を有するポリマーアロイの形成条件は、系、即ち、架橋重合性化合物体と熱可塑性樹脂の組み合わせによって異なり、一概には規定できない。しかしながら、貧相溶性、低粘度、高照射温度、低活性エネルギー線強度の条件が過剰であると、相分離が進行してしまい、2つのT<sub>g</sub>を有するポリマーアロイとなる。反対に、良相溶性、高粘度、低温、強強度の条件が過剰であると、相分離が進行する前に構造が固定化されてしまい、（疑似）相溶構造となり、1つのT<sub>g</sub>を示す。本発明の組成物はこの中間の条件を選択することにより得られる。通常、相溶性と粘度は、系により決定されるから、系が固定された場合には、主として制御するパラメーターは、照射温度、活性エネルギー線強度及びこれらの時間プログラムである。これらを適宜調節することで、目的の特性に最適化することができる。ポリマーアロイの構造に変化を与えずに完全硬化するまでの時間を短縮するために、硬化後半で温度を上昇させることも好ましい。

【0064】活性エネルギー線としては、均一混合液を硬化させることが可能なものであれば任意であり、紫外線、可視光線、赤外線の如き光線；エックス線、ガンマ線の如き電離放射線；電子線、ベータ線、中性子線、重粒子線の如き粒子線が挙げられるが、取り扱い性や装置価格の面から光線が好ましく、紫外線が特に好ましい。全面照射の場合、紫外線強度は0.1～1000mW/cm<sup>2</sup>であることが好ましい。紫外線はレーザー光であることも好ましい。照射は、必要に応じて、バナーニング照射であっても良い。

【0065】また、硬化速度を速め、硬化を完全に行う目的で、活性エネルギー線の照射を低酸素濃度雰囲気で行うことが好ましい。低酸素濃度雰囲気としては、窒素気流中、二酸化炭素気流中、アルゴン気流中、真空又は減圧雰囲気が好ましい。

【0066】硬化した本発明のポリマーアロイは、必要

に応じて熱処理を施すことも可能である。熱処理を施すことにより、特性をさらに向上させたり、熱安定性を増すことができる。

【0067】

【実施例】以下、実施例を用いて本発明を更に詳細に説明する。しかしながら、本発明は以下の実施例の範囲に限定されるものではない。

【0068】なお、以下の実施例において、紫外線源として、160Wのメタルハライドランプ（アイグラフィックス製）を用いた。紫外線照射強度は約70mW/cm<sup>2</sup>であった。また、紫外線照射時間は90秒間とした。

【0069】次に、以下の実施例におけるガラス転移温度の測定方法、引張破壊試験方法、光透過率の測定方法、相分離構造の観察方法について説明する。

【0070】（ガラス転移温度の測定）ガラス転移温度（T<sub>g</sub>）は、動的粘弾性測定法で1Hzでの複素弾性率の温度変化を測定し、tanδ（損失弾性率／貯蔵弾性率）のピーク温度で評価した。動的粘弾性測定は、レオメトリックス株式会社製の「RSA-11」を使用した。昇温速度は毎分2℃とした。サンプルが塗膜の場合には、基材から剥離したフィルム状のものを測定した。

【0071】（引張破壊試験）引張破壊試験は、島津製作所製の引張試験機（オートグラフAGS-H）を使用した。サンプルが塗膜の場合には、基材から剥離したフィルム状のものをを用いた。幅3mm、厚み約0.15mmの試験片として、サンプル長10mm、引張速度を毎分5mmで試験を行った。

【0072】（光透過率の測定）日本電色工業株式会社製の濁度計「NDH-300A」を用いて、塗膜又はフィルムの平行光透過率を測定した。フィルムの厚みは100±20μmとした。

【0073】【実施例1】活性エネルギー線架橋重合性化合物として、「ニューフロンティア BPE-4」

（第一工業製薬株式会社製のエチレンオキサイド変性ビスフェノールAジアクリレート；以下、「BPE4」と省略する。）5g、光重合開始剤として、「イルガキュア184」（チバ・ガイギー社製の1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン）0.1g及び熱可塑性樹脂として、「ユーデル 3703」（アムコ株式会社製のポリサルホン；以下、「PSF」と省略する。）5gを塩化メチレン50gに溶解させて均質混合溶液（1）を得た。

【0074】このようにして得た均質混合溶液（1）をガラス板上に塗布した後、溶媒を揮発させ、均一混合液の未硬化の塗膜を得た。次いで、この塗膜にガラス板のカバーを密着装着して、未硬化の賦形物を2枚のガラス板に挟まれた状態とした。

【0075】該賦形物をガラス板ごと温度調節したステージ上で昇温したところ、賦形物は室温（25℃）～100℃で無色透明であった。賦形物を100℃に保持し

た状態で紫外線を照射して架橋重合性化合物を重合させて、賦形物を硬化させた。

【0076】得られた硬化物（ポリマーアロイ）をガラス板から剥離して得たフィルム（膜厚＝約150μm）は、室温で無色透明で、その光透過率は90％であった。このフィルム状硬化物のT<sub>g</sub>を測定したところ、110℃にメインのtanδピークが見られ、75℃と170℃付近に肩付きピークが現れ、3つのT<sub>g</sub>が発現した。なお、「BPE4」の単独硬化物のT<sub>g</sub>（T<sub>gc</sub>）とポリサルホンのT<sub>g</sub>（T<sub>gs</sub>）はそれぞれ約60℃と196℃であった。

【0077】また、得られたフィルム状硬化物の引張破壊試験を行った結果、引張強度が71MPa、弾性率が1.95GPaであった。「BPE4」の単独硬化物は、その引張強度が42MPa、弾性率が1.40GPaであるため、力学的特性が大きく向上していることが判る。

【0078】また、走査型電子顕微鏡（SEM：日立製作所製、S-800）と透過型電子顕微鏡（TEM：日立製作所製、200kV）を用いてフィルム状硬化物の断面の構造を観察したが、何れの方法でも明確な相分離構造を観察することができなかった。

【0079】【比較例1】（T<sub>g</sub>が1つであるポリマーアロイの例）

実施例1において、紫外線照射温度を50℃としたこと以外は、実施例1と同様にして、フィルム状硬化物を得た。

【0080】得られたフィルム状硬化物のT<sub>g</sub>を測定したところ、80℃に1つだけ確認することができた。また、実施例1と同様にして、SEM及びTEMを用いて、フィルム状硬化物の断面の構造を観察したが、何れの方法でも相分離構造を観察することができなかった。

【0081】また、この比較例で得たフィルム状硬化物は無色透明であり、その光透過率は90％であった。このフィルム状硬化物の引張試験を行った結果、引張強度が46MPa、弾性率が1.44GPaであった。

【0082】【比較例2】（T<sub>g</sub>が2つであるポリマーアロイの例）

実施例1において、紫外線照射温度を180℃とした以外は、実施例1と同様にして、フィルム状硬化物を得た。

【0083】得られたフィルム状硬化物のT<sub>g</sub>を測定したところ、90℃と180℃に2つのT<sub>g</sub>を確認することができた。

【0084】また、この比較例で得たフィルム状硬化物はやや乳白濁しており、その光透過率は78％であった。このフィルム状硬化物の引張試験を行った結果、引張強度が55MPa、弾性率が1.70GPaであった。

【0085】【実施例2】架橋重合性モノマーとして、

「NK-エステル A-200」(新中村化学株式会社のポリエチレングリコールジアクリレート; 以下、「A-200」と省略する。) 5g、光重合開始剤として、「イルガキュア184」0.1g及び熱可塑性樹脂として、「ユーピロン Z-200」(三菱瓦斯化学株式会社のビスフェノールZ型ポリカーボネート(以下、PCzと省略する。)) 5gを塩化メチレン50gに溶解させて均質混合溶液(2)を得た。

【0086】実施例1において、均質混合溶液(1)に代えて、均質混合溶液(2)を用い、紫外線照射温度を50℃とした以外は、実施例1と同様にして、フィルム状硬化物(ポリマーアロイ)を得た。

【0087】紫外線照射前の塗膜は室温以上で無色透明であり、均質に混合していることを確認することができた。得られたフィルム状硬化物は、無色透明(光透過率=90%)であった。このフィルム状硬化物のTgを測定したところ、51℃、125℃及び170℃に3つのTgを観察することができた。なお、「A200」の単独硬化物のTg(Tgc)と「PCz」のTg(Tgs)はそれぞれ46℃と約180℃であった。

【0088】また、得られたフィルム状硬化物の引張破壊試験を行った結果、引張強度が62MPa、弾性率が1.75GPaであった。「A200」の単独硬化物は、その引張強度が12MPa、弾性率が0.20GPaであるため、力学的特性が大きく向上していることが判る。

【0089】また、実施例1と同様にして、SEM及びTEMを用いて、フィルム状硬化物の断面の構造を観察したが、何れの方法でも相分離構造を観察することができなかった。

【0090】[比較例3] 実施例2において、紫外線照射温度を10℃とした以外は、実施例2と同様にして、フィルム状硬化物を得た。

【0091】得られたフィルム状硬化物のTgを測定したところ、105℃付近に1つだけ確認することができた。

【0092】また、この比較例で得たフィルム状硬化物はほぼ透明であり、その光透過率は90%であった。このフィルム状硬化物の引張試験を行った結果、引張強度が54MPa、弾性率が1.3GPaであった。

【0093】[比較例4] 実施例2において、紫外線照射温度を140℃とした以外は、実施例2と同様にして、フィルム状硬化物を得た。

【0094】得られたフィルム状硬化物のTgを測定したところ、50℃と170℃に2つのTgを確認することができた。

【0095】また、この比較例で得たフィルム状硬化物はほぼ透明であり、その光透過率は86%であった。このフィルム状硬化物の引張試験を行った結果、引張強度が56MPa、弾性率が1.7GPaであった。

【0096】[実施例3] 架橋重合性モノマーとして、「カヤラッド R-684」(日本化薬株式会社のジキシシクヘンタジルジアクリレート; 以下、「R684」と省略する。) 5g、光重合開始剤として、「イルガキュア184」0.1g及び熱可塑性樹脂として、ポリ塩化ビニル(和光純薬株式会社製) 5gをテトラヒドロフラン(以下、THFと省略する。) 60gに溶解して、均質混合溶液(3)を得た。

【0097】実施例1において、均質混合溶液(1)に代えて、均質混合溶液(3)を用い、かつ、紫外線照射温度を100℃とした以外は、実施例1と同様にして、フィルム状硬化物(ポリマーアロイ)を得た。

【0098】紫外線照射前の塗膜は室温以上で無色透明であり、均質に混合していることを確認することができた。得られたフィルム状硬化物は、無色透明(光透過率=90%)であった。このフィルム状硬化物のTgを測定したところ、60℃、93℃及び145℃に3つのTgを観察することができた。なお、「R684」の単独硬化物のTg(Tgc)とポリ塩化ビニルのTg(Tgs)はそれぞれ約174℃と62℃であった。

【0099】また、得られたフィルム状硬化物の引張破壊試験を行った結果、引張強度が84MPa、弾性率が2.3GPa、判断伸度が12%であった。「R684」の単独硬化物は、その引張強度が35MPa、弾性率が2.2GPa、破断伸度が2%であるため、力学的特性が大きく向上していることが判る。

【0100】また、実施例1と同様にして、SEM及びTEMを用いて、フィルム状硬化物の断面の構造を観察したが、何れの方法でも相分離構造を観察することができなかった。

【0101】[比較例5] 実施例3において、紫外線照射温度を30℃とした以外は、実施例3と同様にして、フィルム状硬化物を得た。

【0102】得られたフィルム状硬化物のTgを測定したところ、75℃付近に1つだけ確認することができた。

【0103】また、この比較例で得たフィルム状硬化物はほぼ透明であり、その光透過率は90%であった。このフィルム状硬化物の引張試験を行った結果、引張強度が56MPa、弾性率が2.1GPa、破断伸度が3%であった。

【0104】[比較例6] 実施例3において、紫外線照射温度を140℃とした以外は、実施例3と同様にして、フィルム状硬化物を得た。

【0105】得られたフィルム状硬化物のTgを測定したところ、60℃と140℃に2つのTgを確認することができた。

【0106】また、この比較例で得たフィルム状硬化物はほぼ透明であり、その光透過率は85%であった。このフィルム状硬化物の引張試験を行った結果、引張強度

が71MPa、弾性率が2.2GPa、破断伸びが7%であった。

【0107】[実施例4] 架橋重合性モノマーとして、「カヤラッド HDDA」(日本化薬株式会社の1,6ヘキサンジオール ジアクリレート;以下、「HDDA」と省略する。)5g、光重合開始剤として、「イルガキュア184」0.1g及び熱可塑性樹脂として、「PKHH」(ユニオン・カーバイド株式会社製のフェノキシ樹脂)5gを塩化メチレン50gに溶解させて、均質混合溶液(4)を得た。

【0108】実施例1において、均質混合溶液(1)に代えて、均質混合溶液(4)を用い、かつ、紫外線照射温度を50℃とした以外は、実施例1と同様にして、フィルム状硬化物(ポリマーアロイ)を得た。

【0109】紫外線照射前の塗膜は室温以上で無色透明であり、均質に混合していることを確認することができた。得られたフィルム状硬化物は、無色透明(光透過率=90%)であった。このフィルム状硬化物のT<sub>g</sub>を測定したところ、63℃、70℃及び90℃に3つのT<sub>g</sub>を観察することができた。なお、「HDDA」の単独硬化物のT<sub>g</sub>(T<sub>gc</sub>)と「PKHH」のT<sub>g</sub>(T<sub>gs</sub>)はそれぞれ約64℃と約100℃であった。

【0110】また、得られたフィルム状硬化物の引張破壊試験を行った結果、引張強度が85MPa、弾性率が1.9GPa、破断伸びが9%であった。「HDDA」の単独硬化物は、その引張強度が20MPa、弾性率が0.7GPa、破断伸びが5%であるため、力学的特性が大きく向上していることが判る。

【0111】また、実施例1と同様にして、SEM及びTEMを用いて、フィルム状硬化物の断面の構造を観察したが、何れの方法でも相分離構造を観察することができなかった。

【0112】[比較例7] 実施例4において、紫外線照射温度を15℃とした以外は、実施例4と同様にして、フィルム状硬化物を得た。

【0113】得られたフィルム状硬化物のT<sub>g</sub>を測定したところ、68℃付近に1つだけ確認することができた。

【0114】また、この比較例で得たフィルム状硬化物はほぼ透明であり、その光透過率は90%であった。このフィルム状硬化物の引張試験を行った結果、引張強度が62MPa、弾性率が1.8GPa、破断伸びが5%であった。

【0115】[比較例8] 実施例4において、紫外線照射温度を140℃とした以外は、実施例4と同様にして、フィルム状硬化物を得た。

【0116】得られたフィルム状硬化物のT<sub>g</sub>を測定したところ、62℃と95℃に2つのT<sub>g</sub>を確認することができた。

【0117】また、この比較例で得たフィルム状硬化物

はほぼ透明であり、その光透過率は90%であった。このフィルム状硬化物の引張試験を行った結果、引張強度が68MPa、弾性率が1.9GPa、破断伸びが6%であった。

【0118】[実施例5] 架橋重合性モノマーとして、「ウレタンアクリレート AT-600」(共栄社化学株式会社製;以下、「AT600」と省略する。)5g、光重合開始剤として、「イルガキュア184」0.1g及び熱可塑性樹脂として、PCz 5gを塩化メチレン50gに溶解させて、均質混合溶液(5)を得た。

【0119】実施例1において、均質混合溶液(1)に代えて、均質混合溶液(5)を用い、かつ、紫外線照射温度を110℃とした以外は、実施例1と同様にして、フィルム状硬化物(ポリマーアロイ)を得た。

【0120】紫外線照射前の塗膜は室温以上で無色透明であり、均質に混合していることを確認することができた。得られたフィルム状硬化物は、無色透明(光透過率=90%)であった。このフィルム状硬化物のT<sub>g</sub>を測定したところ、75℃、120℃及び140℃付近に3つのT<sub>g</sub>を観察することができた。なお、「AT600」の単独硬化物のT<sub>g</sub>(T<sub>gc</sub>)と「PCz」のT<sub>g</sub>(T<sub>gs</sub>)はそれぞれ約94℃と約180℃であった。

【0121】また、得られたフィルム状硬化物の引張破壊試験を行った結果、引張強度が90MPa、弾性率が2.3GPaであった。「AR600」の単独硬化物は、その引張強度が44MPa、弾性率が1.8GPaであるため、力学的特性が大きく向上していることが判る。

【0122】また、実施例1と同様にして、SEM及びTEMを用いて、フィルム状硬化物の断面の構造を観察したが、何れの方法でも相分離構造を観察することができなかった。

【0123】[比較例9] 実施例5において、紫外線照射温度を30℃とした以外は、実施例5と同様にして、フィルム状硬化物を得た。

【0124】得られたフィルム状硬化物のT<sub>g</sub>を測定したところ、98℃付近に1つだけ確認することができた。

【0125】また、この比較例で得たフィルム状硬化物はほぼ透明であり、その光透過率は90%であった。このフィルム状硬化物の引張試験を行った結果、引張強度が62MPa、弾性率が1.8GPaであった。

【0126】[比較例10] 実施例5において、紫外線照射温度を180℃とした以外は、実施例5と同様にして、フィルム状硬化物を得た。

【0127】得られたフィルム状硬化物のT<sub>g</sub>を測定したところ、92℃と160℃に2つのT<sub>g</sub>を確認することができた。

【0128】また、この比較例で得たフィルム状硬化物はほぼ透明であり、その光透過率は90%であった。こ

のフィルム状硬化物の引張試験を行った結果、引張強度が85MPa、弾性率が2.2GPaであった。

【0129】

【発明の効果】本発明のポリマーアロイは、一般に脆く力学的特性が不足している活性エネルギー線架橋重合体の力学特性が改良されたものであって、しかも、光学的\*

\*に透明である。また、本発明のポリマーアロイは、1つのガラス転移温度を示すポリマーアロイと比較して、力学的特性に優れており、また、2つのガラス転移温度を示すポリマーアロイと比較しても同等以上の力学物性を示し、かつ透明性に優れたものである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C08L 81/06  
101/04

識別記号

FI

C08L 81/06  
101/04

テマコード (参考)

Fターム(参考) 4F070 AA32 AA36 AA75 AB17 AC72  
AC73 AC76 AC77 AC78 AC80  
AC82 AC83 AC88 AC89 AC90  
AE08 HA02 HA03 HA04 HA05  
HB01  
4J002 AB02W AC02W AC06W AC07W  
AC08W AC09W BC03W BC04W  
BC06W BC07W BC09W BD04W  
BD10W BD18W BF02W BF03W  
BG04W BG05W BG05X BG07X  
BG10W BG13X BH01X BH02W  
BH02X BJ00W CD19X CF04W  
CF18W CF19W CG01W CH06W  
CK02W CK02X CL00W CM04W  
CN03W FD150 GG02 GH00